

PCT

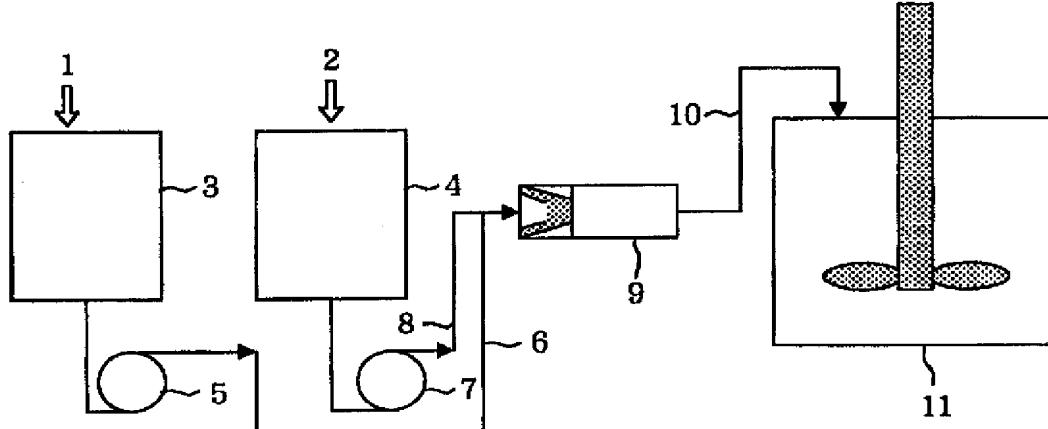
世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08J 9/20, B01J 13/02	A1	(11) 国際公開番号 WO99/37706 (43) 国際公開日 1999年7月29日(29.07.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00239		(74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP)
(22) 国際出願日 1999年1月22日(22.01.99)		(81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(30) 優先権データ 特願平10/27801 1998年1月26日(26.01.98) JP 特願平10/373407 1998年12月28日(28.12.98) JP		(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA KAGAKU KOGYO K.K.)[JP/JP] 〒103-8552 東京都中央区日本橋堀留町一丁目9番11号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 江尻哲男(EJIRI, Tetsuo)[JP/JP] 〒974-8232 福島県いわき市錦町前原16-1 Fukushima, (JP) 浅井源三(ASAI, Genzo)[JP/JP] 〒974-8241 福島県いわき市山田町西山59-4 Fukushima, (JP) 佐竹義克(SATAKE, Yoshikatsu)[JP/JP] 〒974-8251 福島県いわき市中岡町1丁目1-15 Fukushima, (JP)		(73) 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: EXPANDABLE MICROSPHERES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 発泡性マイクロスフェア及びその製造方法



(57) Abstract

Expandable microspheres which each comprises a polymer shell and a foaming agent encapsulated therein, characterized by having an average particle diameter of 3 to 100 μm and a coefficient of variation in particle diameter distribution of 1.50 % or lower; and a process for producing the expandable microspheres through suspension polymerization.

(57)要約

重合体の外殻内に発泡剤が封入された発泡性マイクロスフェアーであって、平均粒径が3～100μmの範囲内で、かつ、粒径分布の変動係数が1.50%以下であることを特徴とする発泡性マイクロスフェアー、及び懸濁重合法による発泡性マイクロスフェアーの製造方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E	アラブ首長国連邦	E S	スペイン	L I	リヒテンシュタイン	S G	シンガポール
A L	アルバニア	F I	フィンランド	L K	スリ・ランカ	S I	スロヴェニア
A M	アルメニア	F R	フランス	L R	リベリア	S K	スロヴァキア
A T	オーストリア	G A	ガボン	L S	レソト	S L	シエラ・レオネ
A U	オーストラリア	G B	英國	L T	リトアニア	S N	セネガル
A Z	アゼルバイジャン	G D	グレナダ	L U	ルクセンブルグ	S Z	スワジ蘭
B A	ボスニア・ヘルツェゴビナ	G E	グルジア	L V	ラトヴィア	T D	チャード
B B	バルバドス	G H	ガーナ	M C	モナコ	T G	トーゴー
B E	ベルギー	G M	ガンビア	M D	モルドバ	T J	タジキスタン
B F	ブルガリア・ファソ	G N	ギニア	M G	マダガスカル	T M	トルクメニスタン
B G	ブルガリア	G W	ギニア・ビサオ	M K	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	T R	トルコ
B J	ベナン	G R	ギリシャ	M L	マリ	T T	トリニダッド・トバゴ
B R	ブラジル	H R	クロアチア	M N	モンゴル	U A	ウクライナ
B Y	ベラルーシ	H U	ハンガリー	M R	モーリタニア	U C	ウガンダ
C A	カナダ	I D	インドネシア	M W	マラウイ	U S	米國
C F	中央アフリカ	I E	アイルランド	M X	メキシコ	U Z	ウズベキスタン
C G	コング	I L	イスラエル	N E	ニジェール	V N	ヴィエトナム
C H	スイス	I N	インド	N L	オランダ	Y U	ユーローラビア
C I	コートジボアール	I S	アイスランド	N O	ノールウェー	Z A	南アフリカ共和国
C M	カメルーン	I T	イタリア	N Z	ニュージーランド	Z W	ジンバブエ
C N	中国	J P	日本	P L	ポーランド		
C U	キューバ	K E	ケニア	P T	ポルトガル		
C Y	キプロス	K G	キルギスタン	R O	ルーマニア		
C Z	チェコ	K P	北朝鮮	R U	ロシア		
D E	ドイツ	K R	韓国	S D	スードン		
D K	デンマーク	K Z	カザフスタン	S E	スウェーデン		
E E	エストニア	L C	セントルシア				

明細書

発泡性マイクロスフェアー及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、重合体の外殻内に発泡剤が封入された発泡性マイクロスフェアーに関し、さらに詳しくは、粒径分布が極めてシャープな発泡性マイクロスフェアーに関する。また、本発明は、懸濁重合法により、粒径分布が極めてシャープな発泡性マイクロスフェアーを10 製造する方法に関する。さらに、本発明は、重合時における生成重合体粒子の凝集や重合缶壁へのスケールの付着が防止され、粒子形状が真球状に揃い、発泡がシャープで均一な発泡体を与えることができる発泡性マイクロスフェアーの製造方法に関する。本発明の発泡性マイクロスフェアーは、塗料やインク分野をはじめとする広範15 な技術分野で利用することができる。

背景技術

近年、発泡性マイクロスフェアーは、発泡インクの用途をはじめとして、軽量化を目的とした塗料やプラスチックの充填剤など、種々20 の分野への用途展開が図られている。発泡性マイクロスフェアーは、通常、揮発性の液体発泡剤（物理的発泡剤または揮発性膨張剤ともいう）を熱可塑性樹脂によりマイクロカプセル化したものである。従来より、このような発泡性マイクロスフェアーは、水系分散媒体25 中で、少なくとも発泡剤と重合性单量体とを含有する重合性混合物を懸濁重合する方法により製造してきた。重合反応が進むにつれて、生成する重合体により外殻が形成され、その外殻内に発泡剤が

包み込まれるようにして含有された発泡性マイクロスフェアが得られる。

懸濁重合法では、一般に、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に重合性混合物を添加し、攪拌混合して、重合性混合物の微細な液滴を造粒し、次いで、昇温して懸濁重合を行っている。重合性混合物は、水系分散媒体中で油相を形成するので、攪拌混合することにより、微小な液滴に造粒することができる。懸濁重合により、この微細な液滴とほぼ同じ粒径の発泡性マイクロスフェアが形成される。従来、重合性混合物の造粒工程では、一般的な攪拌翼や回分式高速回転高剪断型分散機を用いて、攪拌混合が行われていた。懸濁重合法において、分散安定剤や重合助剤などを適切に選択すると、粒子形状が真球状に揃った発泡性マイクロスフェアを得ることが可能である。したがって、前記の如き攪拌混合方法を採用しても、懸濁重合条件を工夫することにより、ある程度まで満足できる特性を有する発泡性マイクロスフェアを得ることができる。

しかしながら、発泡性マイクロスフェアの用途分野が拡大し、また、それぞれの用途分野で高性能化が要求されるようになると、発泡性マイクロスフェアに対する要求水準も高くなってきている。発泡性マイクロスフェアの性能としては、発泡がシャープであり、かつ、均一な形状と大きさの発泡体を形成できることが特に重要である。ここで、発泡がシャープであるとは、発泡性マイクロスフェアの各粒子の発泡開始温度がほぼ同じであり、発泡温度条件下で一斉に発泡を開始することを意味する。そこで、発泡性マイクロスフェアには、粒子形状が真球状に揃っていることに加えて、粒径分布が極めて狭いことが求められている。ところが、従来法により得られた発泡性マイクロスフェアは、粒径分布が十分にシャープ

ではなく、平均粒径を基準として、微小粒子や粗大粒子を多量に含んでいる。このように、発泡性マイクロスフェアの粒径分布がブロードであると、各粒子の発泡条件が微妙に異なり、発泡がシャープに起こらなくなる。また、粒径分布がブロードであると、均一な大きさの発泡体を得ることができない。このような傾向は、発泡性マイクロスフェアの平均粒径が大きい場合に特に顕著である。一方、発泡性マイクロスフェアの粒径分布を狭くするために、分級を行うと、操作が煩雑で、しかも歩留りが低下する。

上記問題点について、具体例を挙げて説明する。例えば、粒径分布がブロードな発泡性マイクロスフェアを高性能塗料の軽量化剤や機能性付与剤として使用すると、粗大粒子の存在により仕上がり表面が粗くなるという問題が生じる。粗大粒子は、低温で発泡しやすく、シャープな発泡を阻害する。また、粗大粒子は、発泡剤が抜けやすいために、発泡倍率が大きくならないという問題がある。微小粒子は、発泡剤含有量が少ないため、発泡倍率が上がらないという問題がある。このような問題は、特に発泡性マイクロスフェアの特徴が生かせる極薄の塗膜用途には、致命的な欠点となる。

発泡性マイクロスフェアは、未発泡の状態で、インクや塗料、プラスチックなどに配合されるだけではなく、用途によっては、発泡した状態で使用されることがある。すなわち、発泡性マイクロスフェアの発泡体（中空プラスチックバルーン）は、非常に軽量であるため、例えば、自動車等の被塗装物の軽量化を図るために、塗料の充填剤として用いられるようになっている。この発泡体は、通常、嵩密度が $0.02 \sim 0.03 \text{ g/cm}^3$ 程度で、平均粒径が $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の非常に軽い微粉末なので、これを容器から取り出して塗料などの基材に配合する場合、空気中に飛散しやすい。ま

た、この発泡体は、基材との攪拌混合に際し、基材の上部に集まってしまい、均一な混合が非常に困難である。

そこで、特開平7-196813号公報には、未発泡の発泡性マイクロスフェアーと可塑剤とを該発泡性マイクロスフェアーの発泡開始温度以下で混合し、次いで、得られた混合物に、該発泡性マイクロスフェアーの発泡開始温度以上に加熱した他の可塑剤を接触せしめ、発泡性マイクロスフェアーを発泡後、冷却して過発泡を防止する非飛散性発泡マイクロスフェアー（非飛散性中空プラスチックバルーン）の製造方法が提案されている。この方法によれば、①未発泡の発泡性マイクロスフェアーを可塑剤中に分散して、ポンプで定量供給できる流動性のある状態とすることができます、②発泡性マイクロスフェアーを発泡すると同時に、均一な非飛散性の発泡マイクロスフェアーを得ることができます、③単に可塑剤によって湿潤化する方法に比べて、可塑剤の使用量を非常に少なくすることができます、という利点がある。このような方法を採用するには、発泡性マイクロスフェアーには、以下ののような特性が要求される；

- (1) 湿潤剤として可塑剤が使用されるため、耐溶剤性が良好であること、
- (2) 少ない可塑剤量でポンプで定量供給できるように、発泡性マイクロスフェアーを可塑剤中に分散したときの粘度ができるだけ低いこと、
- (3) プロセス上及び製品の品質上、発泡がシャープに起こること、
- (4) 発泡プロセス時に凝集物ができないこと。

したがって、これら(1)～(4)の特性を兼ね備えた発泡性マイクロスフェアーが望まれている。しかしながら、従来の発泡性マイクロスフェアーは、粒径分布がブロードであるため、これらの要

求特性を十分に満足させることができなかつた。

一方、懸濁重合法による発泡性マイクロスフェアの製造方法では、重合時における生成重合体粒子の凝集や重合缶壁へのスケールの付着などの問題が起こりやすい。そのため、従来より、重合助剤や分散安定剤を工夫することにより、発泡性マイクロスフェアを5 製造する各種の方法が提案されている。しかしながら、従来の製造方法は、様々な問題点を抱えており、十分に満足できるものではなかつた。

例えば、特公昭42-26524号公報には、重合体の軟化点以下10 の温度においてガス状になる揮発性の液体発泡剤をその中に包み込んで有する単細胞状の熱可塑性樹脂状重合体の粒子（すなわち、発泡性マイクロスフェア）が記載されている。該公報には、低沸点の脂肪族炭化水素などの発泡剤を单量体に添加し、この单量体混合物に油溶性触媒を混合し、次いで、分散剤を含有する水系分散媒体中に单量体混合物を攪拌しながら添加し、懸濁重合を行うことにより、熱可塑性樹脂からなる外殻中に発泡剤を包み込んだ球状粒子を製造する方法が開示されている。また、特開昭62-286534号公報には、ニトリル系モノマー80重量%以上、非ニトリル系モノマー20重量%以下、及び架橋剤を含有する成分から得られるポリマーを用いて、揮発性膨張剤をマイクロカプセル化する熱膨張性マイクロカプセル（すなわち、発泡性マイクロスフェア）の製造方法が記載されている。これら従来の製造方法においては、分散安定剤（懸濁剤）としてコロイダルシリカ、補助安定剤としてジエタノールアミンーアジピン酸縮合生成物、そして重合助剤として重クロム酸カリウムを含有する水系分散媒体中で、発泡剤、重合性单量20 体、及び重合開始剤を含有する重合性混合物を懸濁重合することに25

よって、発泡性マイクロスフェアーを製造している。

ところが、これらの従来法において、重合助剤として使用されている重クロム酸カリウムは、毒性を有するという問題点がある。しかも、重クロム酸カリウムを使用すると、残留するクロムイオンの5ために発泡性マイクロスフェアーが黄色に着色し、該発泡性マイクロスフェアーを未発泡または発泡状態で含有する各種製品の色調が損なわれる。特に着色製品に、このような黄色の発泡性マイクロスフェアーを含有させると、色調がくすんだものとなりやすい。

懸濁重合時に重クロム酸カリウムを使用しないと、生成した重合10体粒子が凝集する傾向を示したり、あるいは、生成重合体が重合缶壁へスケールとして付着する問題が起こりやすくなる。重合体粒子が凝集すると、懸濁重合反応系の粘度が増大し、重合反応の進行や発泡性マイクロスフェアーの粒子形状に悪影響を及ぼす。重合体スケールが重合缶壁を覆うと、重合缶の除熱能力が低下したり、発泡15性マイクロスフェアーの収率が低下する。重合体粒子の凝集物や付着した重合体スケールの剥離物が発泡性マイクロスフェアー中に混在すると、該発泡性マイクロスフェアーを、例えば、高性能塗料等の軽量化剤や機能性付与剤として使用した場合、これら凝集物やスケールの剥離物は粗大粒子であるため、仕上がり表面が粗くなるという問題が生じる。これら粗大粒子や真球状でない形状の粒子は、真球状の粒子に比べて、低温で発泡しやすくなったり、発泡剤が抜けやすく発泡倍率が大きくならないという問題を引き起こす。このような問題は、特に発泡性マイクロスフェアーの特徴が生かせる極薄の塗膜用途には致命的な欠点となる。また、エアースプレイの用途の場合には、ガンの詰まりや塗布の不均一が生じやすくなる。

には、沈殿防止剤（分散安定剤）として、重合時に水性媒体が有する pHにおいて該水性媒体に不溶である水酸化マグネシウム等の粉末安定剤を使用して、発泡性熱可塑性マイクロスフェアを製造する方法が開示されている。該公報には、この方法によれば、重合後に水性媒質の pHを下げることによって、粉末安定剤を溶解除去することができるので、清浄なポリマー表面を有する発泡性マイクロスフェアが得られるとされている。しかしながら、この方法によっても、重合体粒子の凝集の問題を解決することができない。

10

発明の開示

本発明の目的は、粒子形状が真球状で、かつ、粒径分布が極めてシャープであり、発泡がシャープで均一な発泡体を与えることができる発泡性マイクロスフェアを提供することにある。

また、本発明の目的は、このような粒径分布がシャープな発泡性マイクロスフェアの製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、重合時における生成重合体粒子の凝集や重合缶壁へのスケールの付着が防止され、粒子形状が真球状に揃い、発泡がシャープで均一な発泡体を与えることができる発泡性マイクロスフェアの製造方法を提供することにある。

20 本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために銳意研究した結果、水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤及び重合性单量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体の外殻内に発泡剤が封入された発泡性マイクロスフェアを製造する方法において、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給し、該攪拌分散機中で両者を連続的に攪拌して分散させた後、得られた分散液を重合槽内に注入し、該重合槽内で懸濁

重合を行うことにより、平均粒径が 3 ~ 1 0 0 μm の範囲内で、かつ、粒径分布の変動係数が 1. 5 0 % 以下の粒径分布が極めてシャープな発泡性マイクロスフェアーが得られることを見いだした。この発泡性マイクロスフェアーは、新規なものであって、粗大粒子や微小粒子の含有量が少ないため、発泡がシャープであり、均一な発泡体となる。

また、本発明者らは、銳意研究の結果、水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤及び重合性单量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体の外殻中に発泡剤を封入した発泡性マイクロスフェアーを製造する方法において、亜硝酸アルカリ金属塩、塩化第一スズ、塩化第二スズ、水可溶性アスコルビン酸類、及び硼酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下に、重合性混合物の懸濁重合を行うことにより、重合時に、重合粒子同士の凝集が起こらず、重合物が重合缶壁に付着することがなく、重合による発熱を効率的に除去しながら安定して発泡性マイクロスフェアーを製造することができるを見いだした。この製造方法によって得られる発泡性マイクロスフェアーは、非球状の粒子や凝集粒子が少ないと、発泡がシャープであり、均一な発泡体となる。

本発明は、これらの知見に基づいて、完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、重合体の外殻内に発泡剤が封入された発泡性マイクロスフェアーであって、平均粒径が 3 ~ 1 0 0 μm の範囲内で、かつ、粒径分布の変動係数が 1. 5 0 % 以下であることを特徴とする発泡性マイクロスフェアーが提供される。

また、本発明によれば、水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤及び重合性单量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合

体の外殻内に発泡剤が封入された発泡性マイクロスフェアを製造する方法において、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給し、該攪拌分散機中で両者を連続的に攪拌して分散させた後、得られた分散液を重合槽内に注入し、該重合槽内で懸濁重合を行うことを特徴とする発泡性マイクロスフェアの製造方法が提供される。

水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する工程において、水系分散媒体及び重合性混合物をそれぞれ別の流れとして、一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給することが好ましい。別 の方法として、水系分散媒体及び重合性混合物を分散槽内に注入し、該分散槽内で両者を攪拌して一次分散させた後、得られた一次分散液を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する方法を挙げることができる。

さらに、本発明によれば、水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤及び重合性单量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体の外殻中に発泡剤が封入された発泡性マイクロスフェアを製造する方法において、亜硝酸アルカリ金属塩、塩化第一スズ、塩化第二スズ、水可溶性アスコルビン酸類、及び硼酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下に、重合性混合物の懸濁重合を行うことを特徴とする発泡性マイクロスフェアの製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機を用いた本発明の製造方法の一例を示す説明図である。

図2は、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機を用いた本発明の製

造方法の他の一例を示す説明図である。

図3は、回分式高速回転高剪断型分散機を用いた従来の製造方法の一例を示す説明図である。

5

発明を実施するための最良の形態

発泡性マイクロスフェアー

本発明の発泡性マイクロスフェアーは、その平均粒径が3～100 μm の範囲内で、かつ、その粒径分布の変動係数が1.50%以下である。本発明の発泡性マイクロスフェアーの平均粒径、及びその発泡体の平均粒径は、いずれも広い範囲で変えることができ、用途に応じて適宜設計することができる。本発明の発泡性マイクロスフェアーの平均粒径は、未発泡状態で、好ましくは5～50 μm の範囲内である。本発明の発泡性マイクロスフェアーの粒径分布の変動係数は、特に高度にシャープな発泡挙動や塗膜表面の平滑性が求められる場合には、好ましくは1.30%以下、より好ましくは1.10%以下である。粒径分布の変動係数の下限値は、0.01%程度で、多くの場合0.03%程度である。

本発明でいう変動係数は、以下の式(1)及び式(2)に基づいて算出される値である。

20

$$C_v = \left[\sqrt{\frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left(\frac{\log x_j + \log x_{j+1}}{2} \right)^2 - \mu^2} / \mu \right] \times 100 \quad (1)$$

25

$$\mu = \frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left(\frac{\log x_j + \log x_{j+1}}{2} \right) \quad (2)$$

(各式中、 μ =平均値、 x_j =粒子径、 q_j =頻度分布)

本発明の発泡性マイクロスフェアーの発泡剤の含有量は、通常、5～30重量%、好ましくは10～25重量%である。発泡剤としては、低沸点有機溶剤、加熱により分解してガスを発生する化合物などがあり、これらの中でも、低沸点有機溶剤が好ましい。本発明の発泡性マイクロスフェアーを構成する重合体の外殻は、アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレンなどの種々の重合性单量体を用いて形成することができる。これらの中でも、塩化ビニリデン共重合体、及び(メタ)アクリロニトリル共重合体により外殻を形成することが、ガスバリア性、耐溶剤性、耐熱性、発泡性などを高度にバランスさせる上で好ましい。本発明によれば、使用する重合性单量体の組み合わせや組成比の制御と、発泡剤の種類の選択により、様々な発泡挙動を示す発泡性マイクロスフェアーを得ることができる。

本発明の粒径分布のシャープな発泡性マイクロスフェアーは、発泡が均一に起こる。例えば、ホットステージ付き顕微鏡で、昇温しながら発泡性マイクロスフェアーの発泡状態を観察すると、本発明の製造方法で得られた発泡性マイクロスフェアーは、狭い発泡温度域で、ポップコーンのように一気に発泡し、均一な発泡体となる。これに対して、従来法に従って、水系分散媒体中で重合性混合物を一般的な攪拌翼または回分式高速回転高剪断型分散機で攪拌して分散した後、懸濁重合して得られた発泡性マイクロスフェアーは、本発明の発泡性マイクロスフェアーに比べて、粒径分布がブロードとなり、その粒子の一部が所定の発泡開始温度よりも10℃以上、場合によっては30℃以上も低い温度で発泡が始まるものがある。

また、懸濁重合して得られた従来の発泡性マイクロスフェアーは、熱天秤(TGA)で昇温時の重量減少を測定すると、発泡開始温度

以下でも発泡剤の揮散による大幅な重量減少が観察されるものがある。このような重量減少は、発泡が起こる前に発泡剤が発泡性マイクロスフェアーから散逸してしまうためであり、それによって、所定の発泡倍率が得られなかったり、ひどい場合には、全く発泡しないこともある。このような粒径分布がブロードで、発泡が不均一な発泡性マイクロスフェアーに、前述の特開平7-196813号公報に記載の方法を適用すると、該発泡性マイクロスフェアーと可塑剤との混合物を混合する際のスラリー粘度が上昇したり、予熱する際に、部分的な発泡が発生してしまう。発泡性マイクロスフェアーは、発泡すると体積倍率で60~100倍前後も膨張するので、ごく一部の発泡が起こっても、可塑剤との混合物は、流動性を失ってポンプ輸送が不可能となってしまう。

発泡性マイクロスフェアーの製造方法（I）

本発明の第一製造方法では、水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤及び重合性单量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体の外殻内に発泡剤が封入された発泡性マイクロスフェアーを製造する方法において、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給し、該攪拌分散機中で両者を連続的に攪拌して分散させた後、得られた分散液を重合槽内に注入し、該重合槽内で懸濁重合を行うことにより、発泡性マイクロスフェアーを製造する。

従来は、例えば、図3に示すように、水系分散媒体1及び重合性混合物2を回分式高速回転高剪断分散機16内に投入し、攪拌分散させることにより、重合性混合物の微小な液滴を造粒し、次いで、分散液をポンプ17を用いてライン18を経由し、重合槽11内に注入し、該重合槽内で懸濁重合を行っていた。このような従来法に

よれば、粒径分布の変動係数が 1. 50 % を超過し、多くの場合 2. 00 % 以上の発泡性マイクロスフェアーしか得られない。

これに対して、本発明の製造方法では、例えば、図 1 に示すように、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する工程において、水系分散媒体 1 及び重合性混合物 2 をそれぞれ別の流れとして、一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する。より具体的には、水系分散媒体 1 を貯槽 3 内に、重合性混合物 2 を貯槽 4 内に、それぞれ保持しておく。水系分散媒体 1 をポンプ 5 を用いてライン 6 から、重合性混合物 2 をポンプ 7 を用いてライン 8 から、それぞれ別の流れとして、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機 9 内に供給する。水系分散媒体 1 と重合性混合物 2 の供給比率は、通常、1 : 1 ~ 6 : 1 の範囲内であり、より好ましくは 2 : 1 ~ 4 : 1 の範囲内である。該攪拌分散機 9 中で両者を連続的に攪拌して分散させた後、得られた分散液をライン 10 を経て重合槽 11 内に注入し、該重合槽 11 内で懸濁重合を行う。

本発明の製造方法の別の態様では、図 2 に示すように、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する工程において、水系分散媒体 1 及び重合性混合物 2 を分散槽 12 内に注入し、該分散槽 12 内で両者を攪拌して一次分散させる。分散槽 12 内には、通常、一般的な攪拌翼が備えられている。水系分散媒体 1 と重合性混合物 2 の比率は、通常、1 : 1 ~ 6 : 1 の範囲内であり、より好ましくは 2 : 1 ~ 4 : 1 の範囲内である。分散槽内での攪拌により得られた一次分散液は、ポンプ 13 を用いてライン 14 を経て、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機 9 内に供給する。攪拌分散機 9 中で一次分散液をさらに攪拌して分散させた後、得ら

れた分散液をライン 15 を経て重合槽 11 内に注入し、該重合槽 11 内で懸濁重合を行う。

本発明の製造方法においては、発泡性マイクロスフェアの所望の粒径に応じて、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機の回転数、水系分散媒体と重合性混合物の混合比率などの条件設定を行う。連続式高速回転高剪断型攪拌分散機の回転数は、通常、1, 400~14, 000 rpm の範囲内で選択されるが、好ましくは 2, 000~5, 000 rpm の範囲内である。水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機により連続的に高剪断力をかけて高速攪拌することにより、重合性混合物の液滴の大きさが均一となり、その粒径分布が狭くなるものと推定される。その結果、粒径分布の変動係数が 1. 50% 以下、好ましくは 1. 30% 以下、特に好ましくは 1. 10% 以下という粒径分布が極めてシャープな発泡性マイクロスフェアを得ることができる。本発明の発泡性マイクロスフェアは、前述の如き不都合を解消し、優れた諸特性を發揮することができる。

本発明の製造方法においては、発泡剤、重合性単量体、その他の助剤等は、特に限定されるものではなく、従来公知のものが使用できる。すなわち、本発明の製造方法は、あらゆるタイプの発泡性マイクロスフェアの製造に適用することができる。

(1) 発泡剤

本発明で使用する発泡剤は、通常、外殻を形成する重合体の軟化点以下の温度でガス状になる物質である。このような発泡剤としては、低沸点有機溶剤が好適であり、例えば、エタン、エチレン、プロパン、プロペン、n-ブタン、イソブタン、ブテン、イソブテン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、n-ヘキサン、ヘプ

タン、石油エーテルなどの低分子量炭化水素； CCl_3F 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 $\text{CClF}_2 - \text{CCl}_2\text{F}_2$ 等のクロロフルオロカーボン；テトラメチルシラン、トリメチルエチルシラン、トリメチルイソプロピルシラン、トリメチル-n-プロピルシランなどのテトラアルキルシラン；などが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。これらの中でも、イソブタン、n-ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、石油エーテル、及びこれらの2種以上の混合物が好ましい。また、所望により、加熱により熱分解してガス状になる化合物を使用してもよい。

(2) 重合性单量体

重合性单量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、ジシクロペンテニルアクリレート等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、イソボルニルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレン、酢酸ビニル、 α -メチルスチレン、クロロブレン、ネオプレン、ブタジエンなどが挙げられる。これらの重合性单量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

発泡性マイクロスフェアは、外殻を形成する重合体が、熱可塑性で、かつ、ガスバリア性を有するものが好ましい。これらの観点から、塩化ビニリデン共重合体及び(メタ)アクリロニトリル共重合体は、外殻を形成する重合体として好ましい。

25 塩化ビニリデン共重合体としては、重合性单量体として、塩化ビニリデン30～95重量%、及びこれと共に重合可能な单量体5～70

重量%とを用いて得られる共重合体を挙げることができる。塩化ビニリデンと共に重合可能な单量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。すなわち、重合性单量体として、(a) 塩化ビニリデン30～95重量%、並びに、(b) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体'5～70重量%を含有する单量体混合物を用いて発泡性マイクロスフェアを製造することが好ましい。塩化ビニリデンの共重合割合が30重量%未満であるとガスバリア性が低下し、95重量%超過では、発泡温度域が低くなりすぎるので好ましくない。

塩化ビニリデン共重合体としては、重合性单量体として、(a) 塩化ビニリデン40～80重量%、(b 1) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体19～50重量%、並びに、(b 2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体1～20重量%を含有する单量体混合物を用いて得られる共重合体が、実用的な発泡温度の設計が容易であり、また、高発泡倍率を達成しやすいことなどから、より好ましい。

耐溶剤性や高温での発泡性を望む場合には、(メタ)アクリロニトリルを主成分とする共重合体により外殻を形成することが好ましい。具体的には、重合性单量体として、(c) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体51～95重量%、並びに、(d) 塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルか

らなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 5 ~ 49 重量%を含有する単量体混合物を用いて発泡性マイクロスフェアを製造することが好ましい。より好ましくは、前記単量体混合物が、(c) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 51 ~ 95 重量%、(d1) 塩化ビニリデン 1 ~ 40 重量%、並びに、(d2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 1 ~ 48 重量%を含有するものである。(メタ)アクリロニトリルの共重合割合が 51 重量%未満では、耐溶剤性や耐熱性が低下し、95 重量%超過では、熱膨張性が低くなり好ましくない。

塩化ビニリデンを含まない共重合体としては、重合性単量体として、(e) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 70 ~ 95 重量%、並びに、(f) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 5 ~ 30 重量%を含有する単量体混合物を用いて得られる(メタ)アクリロニトリル共重合体が好ましい。より好ましくは、前記単量体混合物が、(e1) アクリロニトリル 55 ~ 75 重量%、(e2) メタクリロニトリル 20 ~ 40 重量%、並びに、(f) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 1 ~ 10 重量%を含有するものである。このような(メタ)アクリロニトリル共重合体によっても、ガスバリア性、耐溶剤性、耐熱性、発泡性などに優れた発泡性マイクロスフェアを得ることができる。

(3) 架橋性単量体

前記の如き重合性単量体と共に、発泡特性及び耐熱性を改良するために、架橋性単量体を併用することができる。架橋性単量体とし

ては、通常、2以上の中素-中素二重結合を有する化合物が用いられる。より具体的には、架橋性单量体として、例えば、ジビニルベンゼン、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレングリコール、メタクリル酸アリル、イソシアニ酸トリアリル、トリアクリルホルマール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、ジメタクリル酸1,3-ブチルグリコール、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。架橋性单量体の使用割合は、重合性单量体の通常0.1~1重量%、好ましくは0.2~0.8重量%である。

10 (4) 重合開始剤

重合開始剤としては、特に限定されず、この分野で一般に使用されているものを使用することができるが、重合性单量体に可溶性である油溶性重合開始剤が好ましい。

重合開始剤としては、例えば、過酸化ジアルキル、過酸化ジアシル、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、及びアゾ化合物が挙げられる。より具体的には、例えば、メチルエチルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなどの過酸化ジアルキル；イソブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドなどの過酸化ジアシル；t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシリルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシリルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、(α,α-ビス-ネオデカノイルパーオキシ)ジイ

ソプロピルベンゼンなどのパーオキシエステル；ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ-*n*-プロピル-オキシジカーボネート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ（2-エチルエチルパーオキシ）ジカーボネート、ジ-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ（3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ）ジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）などのアゾ化合物；などが挙げられる。

重合開始剤は、通常、単量体混合物中に含有させるが、早期重合を抑制する必要がある場合には、一部または全部を水系分散媒体中に含有させ、造粒工程中または造粒工程後に、重合性混合物の液滴中に移行させてもよい。重合開始剤は、水系分散媒体基準で、通常0.0001～3重量%の割合で使用される。

（5）水系分散媒体

懸濁重合は、通常、分散安定剤（懸濁剤）を含有する水系分散媒体中で行われる。分散安定剤としては、例えば、シリカ、リン酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、亜酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウムなどを挙げることができる。この他に、補助安定剤、例えば、ジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物、尿素とホルムアルデヒドとの縮合生成物、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、

ゼラチン、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ジオクチルスルホサクシネット、ソルビタンエステル、各種乳化剤等を使用することができる。分散安定剤は、重合性单量体 100 重量部に対して、通常、0.1 ~ 20 重量部の割合で使用される。

分散安定剤を含有する水系分散媒体は、通常、分散安定剤や補助安定剤を脱イオン水に配合して調製する。重合時の水相の pH は、使用する分散安定剤や補助安定剤の種類によって適宜決められる。例えば、分散安定剤としてコロイダルシリカなどのシリカを使用する場合は、酸性環境で重合が行われる。水系分散媒体を酸性にするには、必要に応じて酸を加えて、系の pH を約 3 ~ 4 に調整する。水酸化マグネシウムまたはリン酸カルシウムを使用する場合は、アルカリ性環境の中で重合させる。

好ましい組み合わせの一つとして、コロイダルシリカと縮合生成物の組み合わせがある。縮合生成物は、ジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物が好ましく、特にジエタノールアミンとアジピン酸の縮合物やジエタノールアミンとイタコン酸の縮合生成物が好ましい。縮合物は、その酸価によって規定される。好ましくは、酸価が 60 以上 95 未満のものである。特に好ましくは、酸価が 65 以上 90 以下の縮合物である。さらに、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を添加すると、より均一な粒子形状を有する発泡性マイクロスフェアが得られやすくなる。無機塩としては、食塩が好適に用いられる。

コロイダルシリカの使用量は、その粒子径によっても変わるが、通常、重合性单量体 100 重量部に対して、1 ~ 20 重量部、好ましくは 2 ~ 10 重量部の割合で使用される。縮合生成物は、重合性单量体 100 重量部に対して、通常 0.05 ~ 2 重量部の割合で使

用される。無機塩は、重合性単量体 100 重量部に対して、0 ~ 100 重量部程度の割合で使用する。

他の好ましい組み合わせとしては、コロイダルシリカと水溶性窒素含有化合物の組み合わせが挙げられる。水溶性窒素含有化合物の例としては、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリジメチルアミノエチルメタクリレートやポリジメチルアミノエチルアクリレートに代表されるポリジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、ポリジメチルアミノプロピルアクリルアミドやポリジメチルアミノプロピルメタクリルアミドに代表されるポリジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド、ポリアクリルアミド、ポリカチオン性アクリルアミド、ポリアミンサルファン、ポリアリルアミンが挙げられる。これらの中でも、コロイダルシリカとポリビニルピロリドンの組み合わせが好適に用いられる。他の好ましい組み合わせには、水酸化マグネシウム及び／またはリン酸カルシウムと乳化剤との組み合わせがある。

分散安定剤としては、水溶性多価金属化合物（例えば、塩化マグネシウム）と水酸化アルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム）との水相中での反応により得られる難水溶性金属水酸化物（例えば、水酸化マグネシウム）のコロイドを用いることができる。また、リン酸カルシウムは、リン酸ナトリウムと塩化カルシウムとの水相中での反応生成物を使用することが可能である。乳化剤として、陰イオン性界面活性剤、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩やポリオキシエチレンアルキル（アリル）エーテルのリン酸エステル等を用いてもよい。

水系分散媒体中に、重合助剤として、亜硝酸アルカリ金属塩、塩

化第一スズ、塩化第二スズ、水可溶性アスコルビン酸類、及び硼酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を存在させることができ。これらの化合物の存在下に懸濁重合を行うと、重合時に、重合粒子同士の凝集が起こらず、重合物が重合缶壁に付着することなく、重合による発熱を効率的に除去しながら安定して発泡性マイクロスフェアを製造することができる。これらの化合物は、重合性単量体 100 重量部に対して、通常、0.001 ~ 1 重量部、好ましくは 0.01 ~ 0.1 重量部の割合で使用される。これらの重合助剤については、後述の「発泡性マイクロスフェアの製造方法（Ⅱ）」において、詳述する。

(6) 懸濁重合

水系分散媒体に各成分を添加する順序は、任意であるが、通常、水と分散安定剤、必要に応じて安定助剤や重合助剤などを加えて、分散安定剤を含有する水系分散媒体を調製する。

本発明では、通常、重合性単量体、重合開始剤、及び発泡剤を予め混合して、重合性混合物を調製しておく。重合性混合物（油性混合物）と水系分散媒体を所定の粒径に分散する具体的な方法としては、前述のように、①水系分散媒体及び重合性混合物をそれぞれ別の流れとして、一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給し、該攪拌分散機内で両者を連続的に攪拌して分散させる方法、並びに、②水系分散媒体及び重合性混合物を分散槽内に注入し、該分散槽内で両者を攪拌して一次分散させた後、得られた一次分散液を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給し、該攪拌分散機内で両者をさらに連続的に攪拌して分散させる方法がある。①の方法では、水系分散媒体と重合性混合物の比率が変化すると、粒子径も変化するので、②の方法がより好ましい。

懸濁重合は、通常、反応槽内を脱気するか、もしくは不活性ガスで置換して、40～80℃の温度に昇温して行う。懸濁重合後、水相は、例えば、濾過、遠心分離、沈降によって除去される。必要に応じて、発泡性マイクロスフェアは、発泡剤がガス化しない程度の比較的低温で乾燥される。

発泡性マイクロスフェアの製造方法（Ⅱ）

本発明の第二製造方法の特徴は、水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤及び重合性单量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体の外殻中に発泡剤を包み込んで含有する発泡性マイクロスフェアを製造する方法において、重合性混合物の懸濁重合を特定の化合物の存在下に行う点にある。具体的には、水系分散媒体中に、亜硝酸アルカリ金属塩、塩化第一スズ、塩化第二スズ、水可溶性アスコルビン酸類、及び硼酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を存在させて、重合性混合物の懸濁重合を行う。

これらの化合物の作用機構は、現段階では、必ずしも明瞭ではないが、これらの化合物を懸濁重合反応系に存在させることにより、①重合時に生成重合体粒子の凝集を抑制することができる、②重合缶壁への重合体スケールの付着を抑制することができる、③変形粒子の生成割合を抑制し、真球状に揃った粒子形状の発泡性マイクロスフェアを得ることができる、といった作用効果を奏することができる。重合体粒子の凝集を抑制することにより、重合時のスラリー粘度の上昇を防ぎ、また、重合体スケールの付着を抑制することにより、重合による発熱を効率的に除去することができるので、重合反応を安定的に行うことができ、その結果、真球状で、かつ、発泡がシャープな発泡性マイクロスフェアを得ることができる。

本発明の製造方法により得られる発泡性マイクロスフェアは、

発泡が均一に起こる。例えば、ホットステージ付き顕微鏡で、昇温しながら発泡性マイクロスフェアの発泡状態を観察すると、本発明の製造方法で得られた発泡性マイクロスフェアは、狭い発泡温度域で、ポップコーンのように一気に発泡し、均一な発泡体となる。

5 これに対して、前記特定の化合物の非存在下で懸濁重合して得られた発泡性マイクロスフェアは、本発明の製造方法により得られた発泡性マイクロスフェアと比べて、その一部が 10 °C 以上、場合によっては 30 °C 以上も低い温度で発泡が始まるものがある。また、前記特定の化合物の非存在下で懸濁重合して得られた発泡性マイク
10 ロスフェアは、熱天秤 (TGA) で昇温時の重量減少を測定すると、発泡開始温度以下でも発泡剤の揮散による大幅な重量減少が観察されるものがある。このような重量減少は、発泡が起こる前に発泡剤が発泡性マイクロスフェアから散逸してしまうためであり、それによって、所定の発泡倍率が得られなかったり、ひどい場合には、全く発泡しないこともある。このような発泡が不均一な発泡性マイクロスフェアに、前述の特開平 7-196813 号公報に記載の方法を適用すると、該発泡性マイクロスフェアと可塑剤との混合物を予熱する際に、一部発泡が発生してしまう。発泡性マイク
15 ロスフェアは、発泡すると体積倍率で 60 ~ 100 倍前後も膨張するので、ごく一部の発泡が起こっても、可塑剤との混合物は、流動性を失ってポンプ輸送が不可能となってしまう。

20

(1) 重合助剤

本発明の製造方法に従って、水系分散媒体中に、亜硝酸アルカリ金属塩、塩化第一スズ、塩化第二スズ、水可溶性アスコルビン酸類、及び硼酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を存在させて、重合性混合物の懸濁重合を行うことにより、前記の如き不都
25

合を解消し、優れた諸特性を有する発泡性マイクロスフェアを安定して得ることができる。

亜硝酸アルカリ金属塩の中では、亜硝酸ナトリウム及び亜硝酸カリウムが入手の容易性や価格の点で好ましい。アスコルビン酸類としては、アスコルビン酸、アスコルビン酸の金属塩、アスコルビン酸のエステルなどが挙げられるが、本発明においては、水可溶性のものが好適に用いられる。ここで、水可溶性アスコルビン酸類とは、23°Cの水に対する溶解性が $1\text{ g} / 100\text{ cm}^3$ 以上であるものを意味し、アスコルビン酸とそのアルカリ金属塩が好ましい。これらの中でも、L-アスコルビン酸(ビタミンC)、アスコルビン酸ナトリウム、及びアスコルビン酸カリウムが、入手の容易性や価格、作用効果の点で、特に好適に用いられる。これらの化合物は、重合性单量体100重量部に対して、通常0.001~1重量部、好ましくは0.01~0.1重量部の割合で使用される。

15 (2) 懸濁重合

本発明の製造方法においては、発泡剤、重合性单量体、その他助剤等は、特に限定されるものではなく、従来公知のものが使用できる。すなわち、本発明の製造方法は、あらゆるタイプの発泡性マイクロスフェアの製造に適用することができる。

20 本発明の製造方法においては、前述の「発泡性マイクロスフェアの製造方法(I)」において使用される発泡剤、重合性单量体、架橋性单量体、重合開始剤、分散安定剤、その他の助剤などを好適に使用することができる。また、重合性单量体の組成も、前述の「発泡性マイクロスフェアの製造方法(I)」において採用した組成25 が好適に採用される。

水系分散媒体に各成分を添加する順序は、任意であるが、通常は、

重合缶に、水と分散安定剤、必要に応じて安定助剤を加えて、分散安定剤を含有する水系分散媒体を調製する。本発明では、この水系分散媒体に、亜硝酸アルカリ金属塩、塩化第一スズ、塩化第二スズ、水可溶性アスコルビン酸類、及び硼酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を加える。重合性单量体及び発泡剤は、別々に水系分散媒体に加えて、水系分散媒体中で一体化して重合性混合物（油性混合物）を形成してもよいが、通常は、予め両者を混合してから、水系分散媒体に添加する。重合開始剤は、予め重合性单量体に添加して使用することができるが、早期の重合を避ける必要がある場合には、例えば、重合性单量体と発泡剤との混合物を水系分散媒体中に添加し、攪拌しながら重合開始剤を加え、水系分散媒体中で一体化してもよい。なお、重合性混合物（油性混合物）と水系分散媒体との混合を別の容器で行って、攪拌混合した後、重合缶に仕込んでもよい。

発泡剤、重合性单量体、及び重合開始剤などを含有する重合性混合物は、水系分散媒体中で油相を形成するので、攪拌混合することにより、所望の大きさの微小な液滴に造粒することができる。攪拌混合に際しては、発泡性マイクロスフェアの所望の粒径に応じて、攪拌機の種類や回転数などの条件設定を行う。この際、重合缶の大きさと形状、バッフルの有無等をも勘案して条件を選択する。本発明の第二製造方法では、攪拌機としては、特に限定されず、高剪断力を有するホモジナイザーなどが好適に使用される。もちろん、本発明の第一製造方法を適用して、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機を使用することもできる。

重合は、通常、脱気もしくは不活性ガスで置換して、40～80°Cの温度で行なう。重合後、水相は、例えば、濾過、遠心分離、沈

降によって除去される。必要に応じて、発泡性マイクロスフェアーは、発泡剤がガス化しない程度の比較的低温で乾燥される。

未発泡の発泡性マイクロスフェアーの粒径及び発泡後の粒径は、広い範囲で変えることができ、最終製品に求められる性質に基づいて設計される。本発明によって得られる発泡性マイクロスフェアーの平均粒径は、未発泡状態で、通常、 $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。発泡剤の含有量は、通常、 $5 \sim 30$ 重量%、好ましくは $10 \sim 25$ 重量%である。使用する重合性単量体の組合せや量比の制御と発泡剤の選択により、様々な発泡挙動を示す発泡性マイクロスフェアーの製造が可能である。

用途

本発明により得られる発泡性マイクロスフェアーは、発泡（膨張）させて、あるいは未発泡のままで、各種分野に使用される。発泡性マイクロスフェアーは、例えば、その膨張性を利用して、自動車等の塗料の充填剤、壁紙、発泡インク（T-シャツ等のレリーフ模様付け）の発泡剤、収縮防止剤などに使用される。また、発泡性マイクロスフェアーは、発泡による体積増加を利用して、プラスチック、塗料、各種資材などの軽量化や多孔質化、各種機能性付与（例えば、スリップ性、断熱性、クッション性、遮音性等）の目的で使用される。特に、本発明による発泡性マイクロスフェアーは、表面性や平滑性の要求される塗料、壁紙、インク分野に好適に用いることができる。

実施例

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。

<測定方法>

(1) 発泡倍率：発泡性マイクロスフェアー 0.7 g を、ギア式オーブン中に入れ、所定温度（発泡温度）で 2 分間加熱して発泡させる。得られた発泡体をメスシリンダーに入れて体積を測定し、未発泡時の体積で割って発泡倍率とする。

(2) 粒径分布：島津製作所製の粒径分布測定器 S A L D - 3 0 0 0 J を用いて測定した。

(3) ΔT ：1.5 L 重合缶の重合時における重合缶内の重合スラリー温度と重合缶を浸漬している温水バス（温水量 60 L）温度との間の温度差を表す。

連続式高速回転高剪断型攪拌分散機を用いた製造方法

[実施例 1]

攪拌機付の重合缶（1.5 L）に、コロイダルシリカ 16.5 g
15 (固形分 40 重量 % のシリカ分散液 41.3 g) 、ジエタノールアミンーアジピン酸縮合生成物（酸価 = 78 mg KOH / g ）1.65 g
ミン（50% 溶液で 3.3 g ）、食塩 169.8 g 、亜硝酸ナトリウム
0.11 g 、及び水を合計で 557 g になるように仕込み、水系分散媒体を調製した。水系分散体の pH が 3.2 になるように、塩酸
20 を添加して調整した。

一方、アクリロニトリル 147.4 g 、メタクリロニトリル 68.2 g 、メタクリル酸メチル 4.4 g 、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン 0.66 g 、n-ペンタン 26.2 g 、及び石油エーテル 15 g からなる重合性混合物を調製した（単量体成分の重量 % =
25 アクリロニトリル / メタクリロニトリル / メタクリル酸メチル = 67 / 31 / 2 ）。

重合性混合物と水系分散媒体とを攪拌混合する際に、図1に示す
ように、水系分散体と重合性混合物をそれぞれ別の槽に保持し、こ
れらをある一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型攪拌分散
機（回転数 = 2, 500 r p m）を通過させた。次いで、重合性混
5 合物の微小な液滴を含有する水系分散媒体を、攪拌機付きの重合缶
(1. 5 L) に仕込み、温水バスを用いて 60 °C で 20 時間反応さ
せた。得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して、平
均粒径が 27 μm、変動係数が 0.30 % である発泡性マイクロス
フェアーを得た。

10 この発泡性マイクロスフェアーの発泡温度 170 °C での発泡倍率
は、58 倍であった。また、ホットステージ付き顕微鏡で 5 °C / 分
の速度で昇温しながら、その発泡挙動を観察したところ、140 °C
以下の温度で発泡するものは殆ど認められなかった。したがって、
発泡がシャープに起きていると判断される。

15 前記で調製した重合性混合物と水系分散媒体とを、図3に示す回
分式高速回転高剪断型分散機で攪拌混合して、重合性混合物の微小
な液滴を造粒した。この重合性混合物の微小な液滴を含有する水系
分散媒体を、攪拌機付きの重合缶 (1. 5 L) に仕込み、温水バス
を用いて 60 °C で 20 時間反応させた。得られた反応生成物を濾過
20 と水洗を繰り返し、乾燥したところ、平均粒径が 26 μm、変動係
数が 1.75 % である発泡性マイクロスフェアーが得られた。この
発泡性マイクロスフェアーの発泡温度 170 °C での発泡倍率は、50
倍であった。この発泡性マイクロスフェアーをホットステージ付き
顕微鏡で 10 °C / 分の速度で昇温しながら、その発泡挙動を観察し
25 たところ、140 °C 以下の温度で発泡するものは、殆ど認められな
かった。しかし、昇温速度を 5 °C / 分に変えて、その発泡挙動をよ

り詳しく観察したところ、140°C以下の温度で発泡するものが、ある程度の数で認められた。したがって、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機を用いることにより、粒径分布がよりシャープな発泡性マイクロスフェアの得られることがわかる。

5 [実施例 2]

重合性混合物と水系分散媒体とを攪拌混合する際に、図2に示すように、水系分散体と発泡剤及び重合性单量体を含有する重合性混合物を攪拌により一次分散してから、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機（回転数 = 2, 500 r p m）を通過させた後、懸濁重合を行うこと以外は、実施例1と同様にして、発泡性マイクロスフェアを調製した。得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して、平均粒径が 26 μm、変動係数が 0.37% である発泡性マイクロスフェアを得た。

この発泡性マイクロスフェアの発泡温度 170°Cでの発泡倍率は、54倍であった。また、ホットステージ付き顕微鏡で 5°C／分の速度で昇温しながら、その発泡挙動を観察したところ、140°C以下の温度で発泡するものは殆ど認められなかった。したがって、発泡がシャープに起きていると判断される。

[比較例 1]

攪拌機付の重合缶（1.5 L）に、脱イオン水 770 g、及び固形分 40 重量% のコロイダルシリカ 11 g を加え溶解させた。さらに、塩酸を加えて、pH が 3.5 の水系分散媒体を調製した。

一方、塩化ビニリデン 123.2 g、アクリロニトリル 85.8 g、メタクリル酸メチル 11 g、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン 0.33 g、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレオニトリル 1.1 g、及びブタン 35.2 g からなる重合性混合物を調

製した（単量体成分の重量% = 塩化ビニリデン／アクリロニトリル／メタクリル酸メチル = 59 / 39 / 5）。次いで、この重合性混合物と上記で調製した水系分散媒体とを、図3に示す回分式高速回転高剪断型分散機で攪拌混合して、重合性混合物の微小な液滴を造粒した後、重合缶に仕込み、50°Cで22時間反応させた。得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して、平均粒径が13μm、変動係数が3.64%である発泡性マイクロスフェアを得た。

[実施例3]

重合性混合物と水系分散媒体とを攪拌混合する際に、回分式高速回転高剪断型分散機を用いずに、図1に示すように、水系分散媒体と重合性混合物をそれぞれ別の槽に保持し、これらをある一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型攪拌分散機（回転数 = 2,500 rpm）を通過させた後、懸濁重合を行うこと以外は、比較例1と同様にして、発泡性マイクロスフェアを調製した。

得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して、平均粒径が14μm、変動係数が0.43%である発泡性マイクロスフェアを得た。

[比較例2]

攪拌機付の重合缶（1.5L）に、脱イオン水770g、及び固形分40重量%のコロイダルシリカ11gを加え溶解させた。さらに、塩酸を加えて、pHが3.5の水系分散媒体を調製した。

一方、アクリロニトリル123.2g、メタクリル酸メチル85.8g、アクリル酸メチル11g、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン0.33g、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバロニトリル1.1g、及びイソペンタン35.2gからなる重合性

混合物を調製した（単量体の各重量% = アクリロニトリル / メタクリル酸メチル / アクリル酸メチル = 56 / 39 / 5）。

次いで、この重合性混合物と上記で調製した水系分散媒体とを回分式高速回転高剪断型分散機で攪拌混合して、重合性混合物の微小
5 な液滴を造粒した後、前記重合缶に仕込み、50℃で22時間反応させた。得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して、平均粒径が12μm、変動係数が3.17%である発泡性マイクロスフェアを得た。

[実施例4]

10 重合性混合物と水系分散媒体とを攪拌混合する際に、回分式高速回転高剪断型分散機を用いずに、図1に示すように、水系分散体と重合性混合物をそれぞれ別の槽に保持し、これらをある一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型攪拌分散機（回転数=2,500 rpm）を通過させた後、懸濁重合を行うこと以外は、比較例2と同様にして、発泡性マイクロスフェアを調製した。

得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して、平均粒径が16μm、変動係数が1.00%である発泡性マイクロスフェアを得た。

20 重合助剤を用いた製造方法

[比較例3]

攪拌機付きの重合缶(1.5L)にコロイダルシリカ16.5g
(固形分40重量%のシリカ分散液41.3g)、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合生成物(酸価78mg KOH/g)1.65g
25 (50%溶液で3.3g)、食塩169.8g、水を合計で557g
になるように仕込み、水系分散媒体を調製した。この水系分散媒体

の pH が 3.2 になるように、塩酸を添加して調整した。

一方、アクリロニトリル 14.7. 4 g、メタクリロニトリル 6.8. 2 g、メタクリル酸メチル 4.4 g、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン 0.66 g、n-ペンタン 26.2 g、石油エーテル 15 g
5 からなる油性混合物を調製した（重量部比；アクリロニトリル／メタクリロニトリル／メタクリル酸メチル = 6.7 / 3.1 / 2）。この油性混合物と前記で調製した水系分散媒体とをホモジナイザーで攪拌混合して、油性混合物の微小な液滴を造粒した。

この油性混合物の微小な液滴を含有する水系分散媒体を攪拌機付きの重合缶（1.5 L）に仕込み、温水バスを用いて 60 °C で 20 時間反応させたところ、反応熱の除熱が困難で、△T は 2.7 °C に達した。また、重合反応中に重合スラリーの粘度が急上昇し、流動性が非常に悪化した。重合後に得られたスラリーの筛分性も悪かった。スラリー中に凝集物が多く観察され、缶壁には重合物がスケールとして付着していた。得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して平均粒径が 30 μm、嵩密度が 0.36 g / cm³ である発泡性マイクロスフェアを得た。この発泡性マイクロスフェアの発泡温度 170 °C での発泡倍率は 4.5 倍であった。
15

また、ホットステージ付き顕微鏡で 10 °C / 分の速度で昇温しながら、その発泡挙動を観察したところ、130 °C 以下の温度で発泡するものが多數認められた。
20

未発泡の発泡性マイクロスフェアのフタル酸ジイソノリル（以下「DINP」と略記することがある。）33.3 重量%溶液の粘度は、1600 センチボイズと高粘度であった。なお、前記処方に準じて、10 L 重合缶にスケールアップしたところ、反応温度の制御ができなかった。
25

[実施例 5]

水系分散媒体の調製時に、さらに亜硝酸ナトリウム 0.11 g を加えたこと以外は、比較例 3 と同様にして、発泡性マイクロスフェアを調製した。△T は、0.2 °C と非常に小さく、10 L 重合缶にスケールアップしても、重合熱を充分に除熱することができた。

1. 5 L 重合缶での重合時のスラリーの粘度は低く、非常に流動性が良好であり、得られたスラリーの篩分性も良好であった。凝集物や缶壁への重合物スケールの付着も殆ど観察されなかった。得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して平均粒径が 28 μm、嵩密度が 0.43 g / cm³ である発泡性マイクロスフェアを得た。この発泡性マイクロスフェアの発泡温度 170 °C での発泡倍率は 55 倍であった。また、ホットステージ付き顕微鏡で 10 °C / 分の速度で昇温しながら、その発泡挙動を観察したところ、140 °C 以下の温度で発泡するものは殆ど認められなかった。したがって、発泡がシャープに起きていると判断される。未発泡の発泡性マイクロスフェアの DINP 33.3 重量 % 溶液の粘度は、720 センチボイズと低く、流動性が良好であった。

[比較例 4]

攪拌機付きの重合缶 (1.5 L) に、脱イオン水 792 gを入れて、攪拌下に塩化マグネシウム 6 水塩を 39.6 g 加え溶解させた。これにペレックス O T - P (花王社製、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム) 0.044 g と、固体分 25 重量 % の水酸化ナトリウム 23.8 g とを加え、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。この水分散液 (水系分散媒体) の pH は、9.8 であった。

一方、アクリロニトリル 182.6 g、メタクリル酸メチル 26.4 g、アクリル酸メチル 11 g、トリメタクリル酸トリメチロール

プロパン 0. 44 g、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレ
ロニトリル 1. 1 g、ペンタン 39. 6 g からなる油性混合物を調
製した（重量部比；アクリロニトリル／メタクリル酸メチル／
10 アクリル酸メチル = 83 / 12 / 5）。次いで、この油性混合物と
前記で調製した水分散液とをホモジナイザーで攪拌混合して、油性
混合物の微小な液滴を造粒した後、前記重合缶に仕込み、57 °Cで
20 時間反応させた。

△T が 6 °C と大きく、10 L 重合缶にスケールアップしたところ、
重合熱の除熱が不充分で重合温度制御ができなかった。また、1.
10 5 L 重合缶での重合時のスラリーの粘度は急上昇し、流動性が非常
に悪く、得られたスラリーの篩分性も悪かった。凝集物が多く観察
され、缶壁や攪拌羽根には重合物スケールが付着していた。

得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して平均粒径
が 30 μm、嵩密度が 0. 35 g / cm³ である発泡性マイクロスフ
15 ェアーを得た。この発泡性マイクロスフェアの発泡温度 170 °C
での発泡倍率は 39 倍であった。未発泡の発泡性マイクロスフェア
の DINP 33. 3 重量% 溶液の粘度は 2500 センチポイズと高
粘度であった。また、ホットステージ付き顕微鏡で 10 °C / 分の速
度で昇温しながら、その発泡挙動を観察したところ、130 °C 以下
20 の温度で発泡するものが多数認められた。

[実施例 6]

水分散液（水系分散媒体）の調製時に、さらに硼酸 0. 11 g を
加えたこと以外は、比較例 4 と同様にして、発泡性マイクロスフェ
アを調整した。△T は、2 °C と小さくなり、10 L 重合缶にスケー
25 ルアップしても重合熱の除熱は充分に可能であった。1. 5 L 重合
缶での重合時のスラリーの粘度は低く、流動性が良好であり、得ら

れたスラリーの篩分性も良好であった。凝集物や缶壁への重合物スケールの付着は、殆ど観察されなかった。

得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して平均粒径が $28 \mu\text{m}$ 、嵩密度が 0.38 g/cm^3 である発泡性マイクロスフェアを得た。この発泡性マイクロスフェアの発泡温度 170°C での発泡倍率は 49 倍であった。また、ホットステージ付き顕微鏡で $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温しながら、その発泡挙動を観察したところ、 140°C 以下の温度で発泡するものは殆ど認められなかった。
したがって、発泡がシャープに起きていると判断される。未発泡の
発泡性マイクロスフェアの D I N P 33.3 重量% 溶液の粘度は、
 1300 センチポイズ と低く、流動性の顕著な改良が認められた。

[比較例 5]

攪拌機付きの重合缶 (1.5 L) に脱イオン水 770 g 、固形分 40 重量% のコロイダルシリカ 11 g を加え溶解させた。さらに塩酸を加え、pH が 3.5 の水系分散媒体を調製した。

一方、塩化ビニリデン 123.2 g 、アクリロニトリル 85.8 g 、メタクリル酸メチル 11 g 、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン 0.33 g 、 $2,2'$ -アゾビス- $2,4$ -ジメチルバレオニトリル 1.1 g 、ブタン 35.2 g からなる油性混合物を調製した（重量部比；塩化ビニリデン/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル = $5.6/3.9/5$ ）。次いで、この油性混合物と前記で調製した水系分散媒体とをホモジナイザーで攪拌混合して、油性混合物の微小な液滴を造粒した後、前記重合缶に仕込み、 50°C で 22 時間反応させた。

ΔT は、 7°C と大きく、 10 L 重合缶にスケールアップしたところ、重合熱の除熱が不充分で重合温度制御ができなかった。また、

1. 5 L 重合缶での重合スラリーも粘度が急上昇し、流動性が非常に悪かった。得られたスラリーの篩分性も悪かった。凝集物が多く観察され、缶壁や攪拌羽根には重合物スケールが多く付着していた。得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して平均粒径が
5 14 μmである発泡性マイクロスフェアを得た。この発泡性マイクロスフェアを200メッシュ（目開き75 μm）の篩で篩分したところ、メッシュ上に残った量は5重量%あった。この発泡性マイクロスフェアの発泡温度120℃での発泡倍率は40倍であった。

10 [実施例7]

水系分散媒体の調製時に、さらに塩化第二ズズ0.088gを加えたこと以外は、比較例5と同様にして、発泡性マイクロスフェアを調製した。△Tは、1.5℃と小さくなり、10L重合缶にスケルアップしても、重合熱の除熱は充分に可能であった。1.5L重合缶での重合時のスラリーの粘度は低く、流動性が良好であり、得られたスラリーの篩分性も良好であった。凝集物や缶壁への重合物スケールの付着は殆ど観察されなかった。得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して平均粒径が15 μmである発泡性マイクロスフェアを得た。この発泡性マイクロスフェアを200メッシュ（目開き75 μm）の篩で篩分したところ、メッシュ上に残った量は、0.1重量%以下と非常に少なかった。この発泡性マイクロスフェアの発泡温度120℃での発泡倍率は50倍であった。

25 [比較例6]

水系分散媒体の調製時に、ジエタノールアミンーアジピン酸縮合生成物の替わりに分子量1万のポリビニルピロリドン1.1gを加

えたこと以外は、比較例 1 と同様にして、発泡性マイクロスフェアーを調製した。△T は、3 °C と大きく、10 L 重合缶をスケールアップしたところ、重合熱の除熱が不充分で重合温度制御ができなかつた。また、1. 5 L 重合缶での重合時のスラリーの粘度は急上昇し、
5 流動性が非常に悪く、得られたスラリーの篩分性も悪かった。凝集物が多く観察され、缶壁や攪拌羽根には重合物スケールが付着していた。

得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して平均粒径が 32 μm、嵩密度が 0. 36 g / cm³ である発泡性マイクロスフェアーを得た。この発泡性マイクロスフェアーの発泡温度 170 °C
10 での発泡倍率は、42 倍であった。未発泡の発泡性マイクロスフェアーの D I N P 33. 3 重量 % の粘度は、2700 センチボイズと高粘度であった。また、ホットステージ付き顕微鏡で 10 °C / 分の速度で昇温しながら、その発泡挙動を観察したところ、130 °C 以
15 下の温度で発泡するものが多数認められた。

[実施例 8]

水系分散媒体の調製時に、さらに亜硝酸ナトリウム 0. 13 g を加えたこと以外は、比較例 6 と同様にして、発泡性マイクロスフェアーを調製した。△T は、0. 3 °C と非常に小さくなり、10 L 重合缶にスケールアップしても、重合熱の除熱は、充分に可能であった。1. 5 L 重合缶での重合時のスラリーの粘度は低く、流動性が良好であり、得られたスラリーの篩分性も良好であった。凝集物や缶壁への重合物スケールの付着は殆ど観察されなかった。

得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して、平均粒径が 31 μm、嵩密度が 0. 42 g / cm³ である発泡性マイクロスフェアーを得た。この発泡性マイクロスフェアーの発泡温度 170

℃での発泡倍率は 5.7 倍であった。未発泡の発泡性マイクロスフェアーの D I N P 3.3. 3 重量% の粘度は、 800 センチボイズと低く、流動性が良好であった。また、ホットステージ付き顕微鏡で 10 ℃/分の速度で昇温しながら、その発泡挙動を観察したところ、 140 5 ℃以下の温度で発泡するものはあまり認められなかった。したがって、発泡がシャープに起きていると判断される。

[実施例 9]

水系分散媒体の調製時に、亜硝酸ナトリウムの替わりに L-アスコルビン酸（ビタミン C）0.3 g を加えたこと以外は、実施例 8 10 と同様にして、発泡性マイクロスフェアーを調製した。

△T は、 0.3 ℃ と非常に小さくなり、 10 L 重合缶にスケールアップしても、重合熱の除熱は、充分に可能であった。 1.5 L 重合缶での重合時のスラリーの粘度は低く、流動性が良好であり、得られたスラリーの篩分性も良好であった。凝集物や缶壁への重合物 15 スケールの付着は殆ど観察されなかった。

得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、乾燥して、平均粒径が 3.2 μm、嵩密度が 0.43 g / cm³ である発泡性マイクロスフェアーを得た。この発泡性マイクロスフェアーの発泡温度 170 ℃での発泡倍率は 6.2 倍であった。未発泡の発泡性マイクロスフェアーの D I N P 3.3. 3 重量% の粘度は、 750 センチボイズと低く、流動性が良好であった。また、ホットステージ付き顕微鏡で 10 ℃/分の速度で昇温しながら、その発泡挙動を観察したところ、 140 ℃以下の温度で発泡するものはあまり認められなかった。したがって、発泡がシャープに起きていると判断される。

本発明によれば、粒子形状が真球状で、かつ、粒径分布が極めてシャープであり、スラリーにした時の粘度が低く、発泡がシャープで均一な発泡体を与えることができる発泡性マイクロスフェアーが提供される。本発明の製造方法により得られる発泡性マイクロスフェアーは、粒径分布の変動係数が 1.50 % 以下で粒径分布が極めてシャープなものであり、粗大粒子や微小粒子が少ないため、発泡がシャープであり、均一な発泡体を形成することができる。

また、本発明の製造方法によれば、重合時に、重合体粒子同士の凝集が防止され、重合物が重合缶壁に付着することもないで、重合による発熱を効率的に除去することができるとともに、安定的に高品質の発泡性マイクロスフェアーを製造することができる。本発明の製造方法により得られる発泡性マイクロスフェアーは、真球状の粒子形状が揃ったものであり、非球状の粒子や凝集粒子が少ないため、発泡がシャープであり、均一な発泡体を形成することができる。

請求の範囲

1. 重合体の外殻内に発泡剤が封入された発泡性マイクロスフェアであって、平均粒径が $3 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内で、かつ、粒径分布の変動係数が 1.50 % 以下であることを特徴とする発泡性マイクロスフェア。
5
2. 重合体の外殻が、塩化ビニリデン共重合体または(メタ)アクリロニトリル共重合体から形成されたものである請求項 1 記載の発泡性マイクロスフェア。
- 10 3. 水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤及び重合性单量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して得られたものである請求項 1 記載の発泡性マイクロスフェア。
- 15 4. 水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤及び重合性单量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体の外殻内に発泡剤が封入された発泡性マイクロスフェアを製造する方法において、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給し、該攪拌分散機内で両者を連続的に攪拌して分散させた後、得られた分散液を重合槽内に注入し、該重合槽内で懸濁重合を行うことを特徴とする発泡性マイクロスフェアの製造方法。
- 20 5. 水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する工程において、水系分散媒体及び重合性混合物をそれぞれ別の流れとして、一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する請求項 4 記載の製造方法。
- 25 6. 水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する工程において、水系分散媒体及び重合性混合物を分散槽内に注入し、該分散槽内で両者を攪拌して一次分散さ

せた後、得られた一次分散液を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する請求項4記載の製造方法。

7. 水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内で連続的に攪拌して分散させる工程において、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機を1,400～14,000r.p.mの範囲内の回転数で回転させる請求項4記載の製造方法。
5

8. 水系分散媒体が、水、分散安定剤、並びに、重合助剤として、亜硝酸アルカリ金属塩、塩化第一スズ、塩化第二スズ、水可溶性アスコルビン酸類、及び硼酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含有するものである請求項4記載の製造方法。
10

9. 懸濁重合により、平均粒径が3～100μmの範囲内で、かつ、粒径分布の変動係数が1.50%以下の発泡性マイクロスフェアを得る請求項4記載の製造方法。

10. 重合性单量体が、(a) 塩化ビニリデン30～95重量%、並びに、(b) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体5～70重量%を含有する单量体混合物である請求項4記載の製造方法。
15

11. 該单量体混合物が、(a) 塩化ビニリデン40～80重量%、(b1) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体19～50重量%、並びに、(b2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体1～20重量%を含有するものである請求項10記載の製造方法。
20

25 12. 重合性单量体が、(c) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体51～

95重量%、並びに、(d) 塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体5～49重量%を含有する単量体混合物である請求項4記載の製造方法。

5 13. 該単量体混合物が、(c) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体51～95重量%、(d1) 塩化ビニリデン1～40重量%、並びに、(d2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体1～48重量%を含有するものである請求項12記載の製造方法。

14. 重合性単量体が、(e) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体70～95重量%、並びに、(f) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体5～30重量%を含有する単量体混合物である請求項4記載の製造方法。

15. 該単量体混合物が、(e1) アクリロニトリル55～75重量%、(e2) メタクリロニトリル20～40重量%、並びに、(f) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体1～10重量%を含有するものである請求項14記載の製造方法。

16. 水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤及び重合性単量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体の外殻中に発泡剤が封入された発泡性マイクロスフェアを製造する方法において、亜硝酸アルカリ金属塩、塩化第一スズ、塩化第二スズ、水可溶性アスコルビン酸類、及び硼酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下に、重合性混合物の懸濁重合を行うことを特

徵とする発泡性マイクロスフェーの製造方法。

17. 亜硝酸アルカリ金属塩が、亜硝酸ナトリウムまたは亜硝酸カリウムである請求項16記載の製造方法。

18. 水可溶性アスコルビン酸類が、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、またはアスコルビン酸カリウムである請求項16記載の製造方法。

19. 水系分散媒体中に、重合性单量体100重量部に対して、前記化合物を0.001~1重量部の割合で含有させる請求項16記載の製造方法。

20. 重合性单量体が、(a) 塩化ビニリデン30~95重量%、並びに、(b) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体5~70重量%を含有する单量体混合物である請求項16記載の製造方法。

21. 該单量体混合物が、(a) 塩化ビニリデン40~80重量%、(b1) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体19~50重量%、並びに、(b2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体1~20重量%を含有するものである請求項20記載の製造方法。

22. 重合性单量体が、(c) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体51~95重量%、並びに、(d) 塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の单量体5~49重量%を含有する单量体混合物である請求項16記載の製造方法。

23. 該単量体混合物が、(c) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 51 ~ 95 重量%、(d1) 塩化ビニリデン 1 ~ 40 重量%、並びに、(d2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 1 ~ 48 重量%を含有するものである請求項 22 記載の製造方法。

24. 重合性単量体が、(e) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 70 ~ 95 重量%、並びに、(f) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 5 ~ 30 重量%を含有する単量体混合物である請求項 16 記載の製造方法。

25. 該単量体混合物が、(e1) アクリロニトリル 55 ~ 75 重量%、(e2) メタクリロニトリル 20 ~ 40 重量%、並びに、(f) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 1 ~ 10 重量%を含有するものである請求項 24 記載の製造方法。

1 / 2

図 1

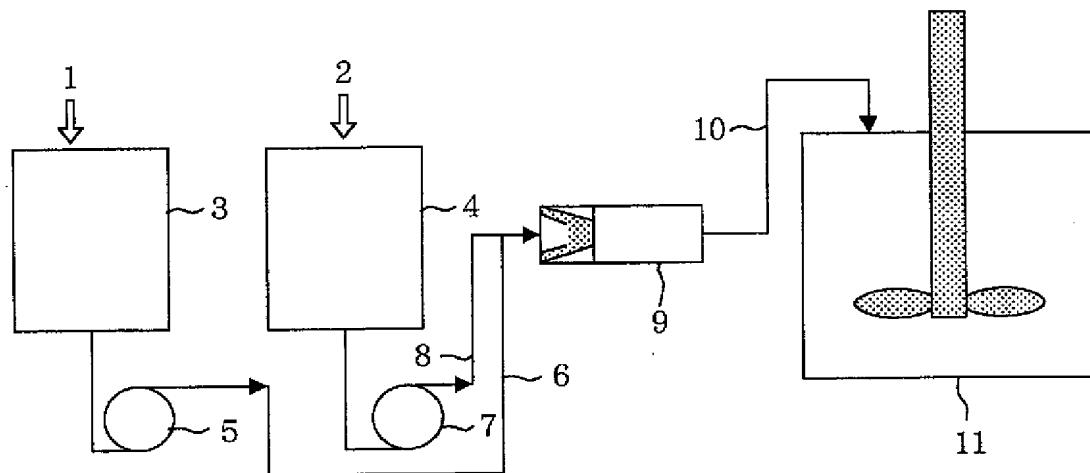
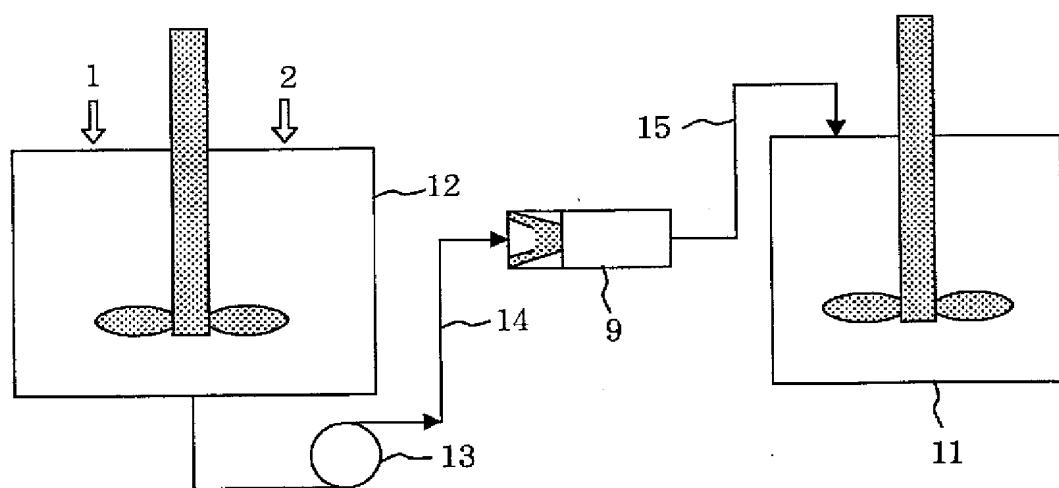
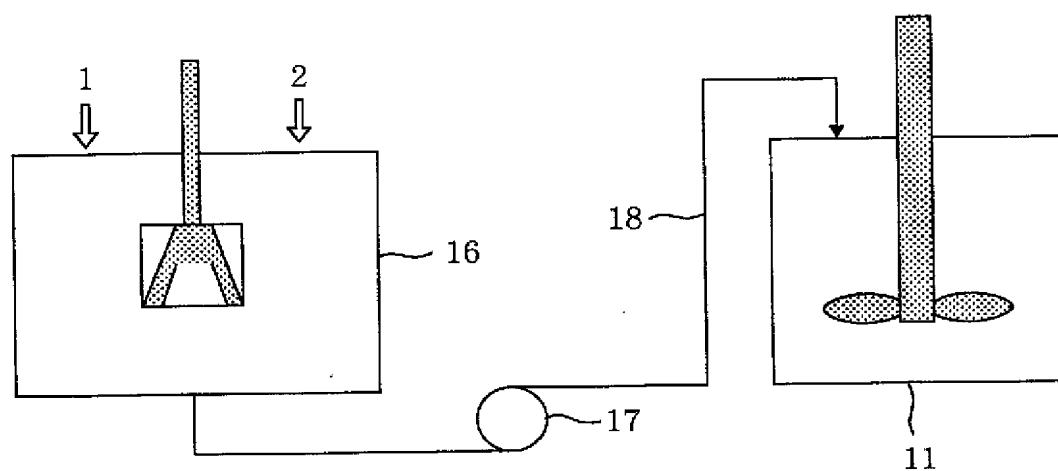


図 2



2 / 2

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.C1⁶ C08J9/20, B01J13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.C1⁶ C08J9/00-9/40, B01J13/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 56-143229, A (Kanebo-NSC Ltd.), 7 November, 1981 (07. 11. 81), Claims ; page 2, upper left column, line 3 to lower left column, line 10 (Family: none)	1-7, 9-15
Y	JP, 60-19033, A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 31 January, 1985 (31. 01. 85), Claims ; page 3, lower left column, line 8 to lower right column, line 9 (Family: none)	1-7, 9-15
Y	JP, 9-19635, A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 21 January, 1997 (21. 01. 97), Claims ; page 2, column 2, lines 6 to 30 ; page 3, column 3, line 11 to column 4, line 19 (Family: none)	1-7, 9-15
Y	JP, 6-49260, A (Casco Nobel AB.), 22 February, 1994 (22. 02. 94), Claims ; page 3, column 4, lines 3 to 19 & SE, 9200704, A (Family: none)	1-4, 9-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"B" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
31 March, 1999 (31. 03. 99)

Date of mailing of the international search report
13 April, 1999 (13. 04. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP99/00239

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-329360, A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 14 December, 1993 (14. 12. 93), Claims ; page 2, column 2, line 33 to page 3, column 3, line 4 (Family: none)	1-7, 9-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1° C08J 9/20, B01J 13/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1° C08J 9/00-9/40, B01J 13/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案登録公報 1996-1998年

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1998年

日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 56-143229, A (カネボウエヌエスシー株式会社), 7.11月.1981 (07.11.81), 特許請求の範囲, 第2頁上左欄第3行～同頁下左欄第10行 (ファミリーなし)	1-7, 9-15
Y	JP, 60-19033, A (松本油脂製薬株式会社), 31.1月.1985 (31.01.85), 特許請求の範囲, 第3頁下左欄第8行～同頁下右欄第9行 (ファミリーなし)	1-7, 9-15
Y	JP, 9-19635, A (松本油脂製薬株式会社), 21.1月.1997 (21.01.97), 特許請求の範囲, 第2頁第2欄第6-30行, 第3頁第3欄第11行～同頁第4欄第19行 (ファミリーなし)	1-7, 9-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.03.99

国際調査報告の発送日

13.04.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許序審査官（権限のある職員）

石井 淑久



4F 7603

電話番号 03-3581-1101 内線 3429

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 6-49260, A (キャスコ ノーベル アクチュポラーグ), 22. 2月. 1994 (22. 02. 94), 特許請求の範囲, 第3頁第4欄第3~19行, & SE, 9200704, A (ファミリーなし)	1-4, 9-15
Y	J P, 5-329360, A (松本油脂製薬株式会社), 14. 12月. 1993 (14. 12. 93), 特許請求の範囲, 第2頁第2欄第33行~第3頁第3欄第4行 (ファミリーなし)	1-7, 9-15